

(19)THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE (KR)
(12) Korean Patent Laid-Open Publication (A)

(51) Int. CL.

H01J 9 /20

(11) Korean Patent Publication No.: **10-1998-020614**

(43) Korean Patent Laid-Open date: **June 25, 1998**

(21) Application No.: **10-1996-039133**

(22) Filing Date: **September 10, 1996**

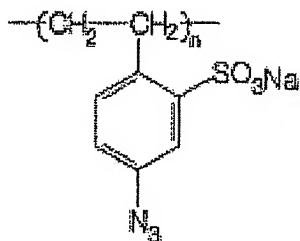
(71) Applicant: **Samsung Display Devices Co., Ltd.**

(72) Inventor(s): **Chang-Wook KIM; Ik-Chul LIM; Seung-Jun YU; Ki-Wook KANG**

(54) Title: **PHOTOSENSITIVE RESIN COMPONENT, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND PATTERN FORMING METHOD THEREOF**

ABSTRACT

The present invention relates to a photosensitive resin component including a photopolymer, a photo resist, a silane coupling agent, and a surface active agent, and a method thereof. The photo resist is a compound of following equation.



The photosensitive resin component has excellent solubility with respect to water, and it is easy to be etched.

(19) 대한민국특허청 (KR)

(12) 공개특허공보 (A)

(51) Int. Cl.

(11) 공개번호

특1998-020614

H01J 9 /20

(43) 공개일자

1998년06월25일

(21) 출원번호

특1996-039133

(22) 출원일자

1996년09월10일

(71) 출원인

삼성전관 주식회사 손욱

(72) 발명자

경기도 수원시 팔달구 신동 575번지
김창욱

경기도 수원시 팔달구 매탄동 삼성3차아파트 5동 201호

임익철

경기도 수원시 팔달구 매탄동 삼성2차아파트 6동 602호

유승준

경기도 안양시 만안구 석수1동 백조아파트 104동 403호

강기욱

(74) 대리인

경기도 성남구 분당구 서현동 시범현대아파트 408동 105호
이영필, 권석흠, 윤창일

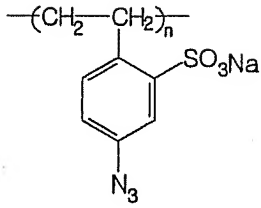
심사청구 : 없음

(54) 감광성 수지 조성물, 그 제조방법 및 그 감광성 수지 조성물을 이용한 패턴의 형성방법

요약

본 발명은 광경화성 고분자, 감광제, 계면활성제, 순수 및 실란커플링제를 포함하는 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 감광제가 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 물에 대한 용해도가 매우 우수할 뿐만 아니라, 에칭하기가 용이하다. 따라서 이 감광성 수지 조성물을 이용하여 리소그래피 공정을 실시하면 노광시간이 단축되어 제품의 생산성이 향상된다.

화학식 1



여기에서, n은 500 내지 1000이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 감광성 수지 조성물, 그 제조방법 및 그 감광성 수지 조성물을 이용한 패턴의 형성방법에 관한 것으로서, 리소그래피공정에 의한 음극선관의 블랙 매트릭스 패턴 형성시 사용할 수 있으며, 물에 용해도가 우수하고 감도가 매우 우수한 감광성수지 조성물, 그 제조방법 및 그 감광성 수지 조성물을 이용한 패턴의 형성방법에 관한 것이다.

일반적으로 칼라 음극선관 스크린막에는 녹색, 청색 및 적색 발광 형광체 패턴이 도트 또는 스트라이프의 형태로 규칙적으로 배열되어 있다. 또한 각 형광체 패턴사이에는 스크린막의 콘트라스트와 색순도를 향상시키기 위한 블랙 매트릭스가 형성되어 있다. 이러한 블랙 매트릭스를 형성하기 위해서는 형광체 패턴을 형성하는 경우와 마찬가지로 리소그래피공정을 이용하는 것이 통상적이다.

리소그래피공정은 포토레지스트를 도포, 노광 및 현상하는 공정을 포함한다. 여기에서 포토레지스트는 네거티브형과 포지티브형으로 구분할 수 있는데, 감도, 패턴 형태, 해상도, 기판과의 밀착성 등을 고려하여 선택적으로 이용된다. 리소그래피공정을 이용하여 블랙 매트릭스 패턴을 형성하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 음극선관의 패널 내면에 네거티브형 포토레지스트 조성물을 도포한 다음, 건조한다. 그리고 나서 노광한 후 현상하면, 후에 형광체 패턴이 형성될 노광부에 수지 패턴이 형성된다. 이러한 수지 패턴이 형성된 면의 상부에 흑연액을 도포하고 황산과 같은 식각액을 이용하여 포토레지스트 패턴 및 그 상부에 형성된 흑연을 식각, 제거함으로써 블랙 매트릭스 패턴이 완성된다.

상기 네거티브형 감광성 수지 조성물에는 광경화성 고분자, 감광제, 계면활성제 등이 포함된다. 여기에서 감광제는 가교제로서 작용하여 네거티브형 포토레지스트를 도포한 다음, 소정기간동안 광을 조사하면 감광제에 의하여 고분자가 가교반응을 일으켜 포토레지스트가 경화되는 것이다.

수용성 광경화성 고분자로는 폴리(아크릴아미드-코-디아세톤아크릴아미드) {poly(acrylamide-co-diacetoneacrylamide), PAD}, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP) 등이 사용된다. 상기 고분자중 PAD는 PVP보다 감도가 우수한 편이며

서 블랙 매트릭스 형성시 보다 많이 이용되고 있다.

수용성 감광제로는 이중결합을 갖고 있는 알킬 체인 또는 고리 주쇄에 2개의 아지도(azido)기가 함유되어 있는 화합물이 알려져 있다.

그런데, 상기 감광제는 물에 대한 용해도가 충분치 않아서 광경화성 고분자 및 계면활성제와의 조합시 일정량이상을 혼합하는 것이 불가능하다. 즉 감도를 향상시키기 위하여 감광제를 일정량이상으로 부가하는 경우 얻어진 감광성 수지 조성물의 물에 대한 용해도가 작아져 후에 제거하기가 곤란하다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는, 상기 문제점을 해결하여 물에 대한 용해도가 우수한 감광제를 사용하여 그 함량을 자유롭게 조절할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

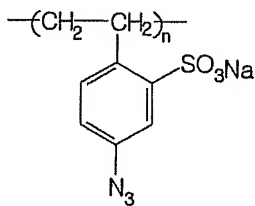
본 발명이 이루고자 하는 두번째 기술적 과제는 상기 감광성 수지 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 세번째 기술적 과제는 상기 감광성 수지 조성물을 이용한 패턴의 형성방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는 광경화성 고분자, 감광제, 계면활성제, 순수 및 실란커플링제를 포함하는 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 감광제가 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.

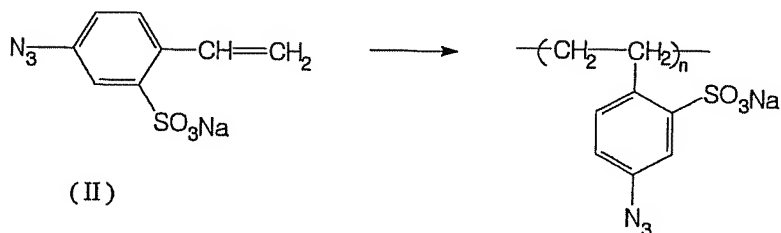
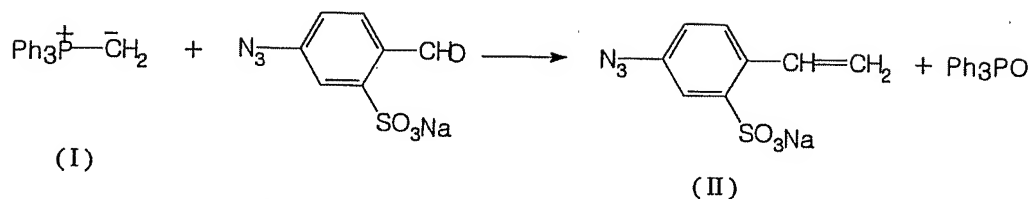
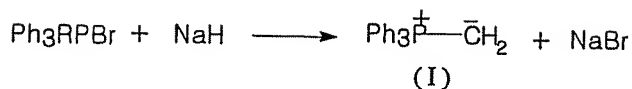
[화학식1]



여기에서, n 은 500 내지 1000이다.

본 발명의 두번째 과제는 광경화성 고분자를 합성한 다음, 여기에 계면활성제, 감광제, 순수 및 실란커플링제를 혼합하는 단계를 포함하는 감광성 수지 조성물의 제조방법에 있어서, 상기 감광제가 트리페닐포스핀과 알킬 브로마이드의 반응으로부터 얻은 트리페닐 알킬 포스핀 브로마이드를 소듐 하이드라이드와 반응시켜 포스포늄 일리드(phosphonium ylide) (I)를 형성하는 단계; 상기 포스포늄 일리드 (I)에 5-아지도-2-포밀벤즈알데히드 술폰산 나트륨을 반응시켜 화합물 (II)을 얻는 단계; 및 상기 화합물 (II)에 광중합개시제를 부가하고 중합하는 단계를 거쳐 제조되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물의 제조방법을 제공함으로써 이루어진다.

[반응식1]

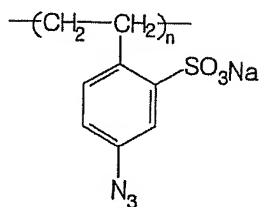


상기식중, R은 C1 내지 C5의 알킬기이다.

본 발명의 세번째 과제는 광경화성 고분자, 계면활성제, 실란커플링제, 순수 및 감광제를 포함하는 감광성 수지 조성물을 기판의 상부에 도포 및 건조하는 단계; 상기 결과물의 소정 부위를 노광한 다음, 현상하는 단계를 포함하는 패턴의 형성 방법에 있어서,

상기 감광제가 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법에 의하여 이루어진다.

[화학식1]



여기에서, n은 500 내지 1000이다.

상기 감광제의 함량은 광경화성 고분자를 기준으로 하여 3 내지 15중량%이고, 상기 광경화성 고분자는 폴리(아크릴아미드-코-디아세톤아크릴아미드) 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

상기 계면활성제는 감광성 수지 박막층의 포그 현상을 방지하고 감도를 향상시키는 역할을 하는데, 여기에는 폴리옥시에틸라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르 등이 있다.

본 발명의 감광성수지 조성물에는 접착력 보강제가 더 포함될 수도 있다. 이러한 화합물의 예로는 비닐-트리스(β -메톡시 에톡시)실란, N- β -(아미노에틸)-아미노프로필메틸디메톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란 등이 있다.

이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1>

트리페닐포스핀(Ph₃P) 68.1g(0.26mol)의 벤젠 용액 60ml에 브롬화메탄(CH₃Br) 20ml(0.35mol)을 가하여 트리페닐 포스핀 브로마이드(Ph₃CH₃PBr) 91.5g을 생성하였다.

소듐 하이드라이드(NaH, 50% suspension in oil) 4.8g(0.1mol)의 디메틸 설펡사이드(DMSO) 125ml 용액에 상기 트리페닐 메틸 포스핀 브로마이드 35.7g(0.1mol)을 가하여 포스핀 일라이드를 생성하였다. 여기에 5-아지도-2-포밀벤젠 술폰산 소듐염 24.9g을 가하고 50℃에서 1시간동안 교반하였다.

반응이 완결되면 석출물을 거름종이로 여과하여 5-아지도-2-에테르벤젠 술폰산 나트륨 11.1g을 얻었다(수율:45%).

상기 5-아지도-2-에테르벤젠 술폰산 나트륨 10g에 음이온 중합개시제인 소듐 나프탈라이드(C₁₀H₇Na) 0.05g의 THF 용액 80ml를 부가하여 25℃에서 15시간동안 중합시켜 34%의 수율로 생성물을 얻었다.

<실시예 2>

하기와 같은 조성의 물질을 혼합한 다음, 약 2시간동안 교반하여 감광성 수지 조성물을 준비하였다.

감광성수지 조성물

PAD(7% in H₂O) 385g

감광제(실시예1의 고분자) 2.7g,

실란커플링제(A1120)2.7g

계면활성제 5.4g

메틸아민 1.4g

순수96.68g

얻어진 감광성수지 조성물을 14 패널에 스프인코팅한 다음, 건조하였다. 이어서 0.28DOT 마스크를 장착하고 초고압수은등을 이용하여 약 10초동안 노광하였다. 순수를 사용하여 현상하여 수지 패턴을 형성하였다.

그 후, 수지 패턴이 형성된 면에 흑연액을 스프인코팅하고 건조한 다음, 약 6%의 황산 수용액에 약 1분동안 담근 다음, 고압의 순수를 사용하여 현상하였다.

상기 실시예 1에 따라 제조된 고분자는 술폰산기를 함유하고 있어서 물에 대한 용해도가 매우 우수하고, 여러개의 아지도기가 존재하여 감도가 우수하여 UV에 노광하면 고분자가 가교반응을 매우 빠르게 일으켰다. 그 결과 감도가 우수하고 미세 패턴이 용이한 감광성 수지 조성물을 형성하였으며, 이 조성물을 이용하여 견고한 블랙 매트릭스 패턴을 형성할 수 있었다.

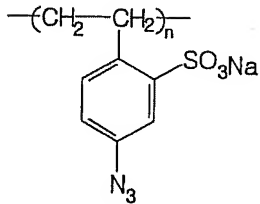
발명의 효과

본 발명의 감광성 수지 조성물은 물에 대한 용해도가 매우 우수할 뿐만 아니라, 예칭하기가 용이하다. 따라서 이 감광성 수지 조성물을 이용하여 리소그래피공정을 실시하면 노광시간이 단축되어 제품의 생산성이 향상된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 광경화성 고분자, 감광제, 계면활성제, 순수 및 실란커플링제를 포함하는 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 감광제가 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

[화학식1]



여기에서, n 은 500 내지 1000이다.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 감광제의 함량이 상기 광경화성 고분자를 기준으로 하여 3 내지 15중량%인 것을 특징으로 하는 감광성수지 조성물.

청구항 3. 제1항에 있어서, 상기 광경화성 고분자가 폴리(아크릴아미드-코-디아세톤아크릴아미드) 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 4. 제1항에 있어서, 상기 계면활성제가 폴리옥시에틸라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

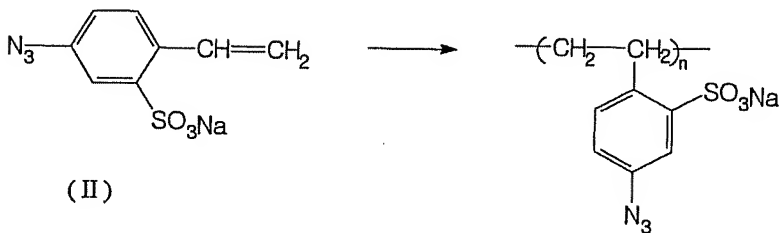
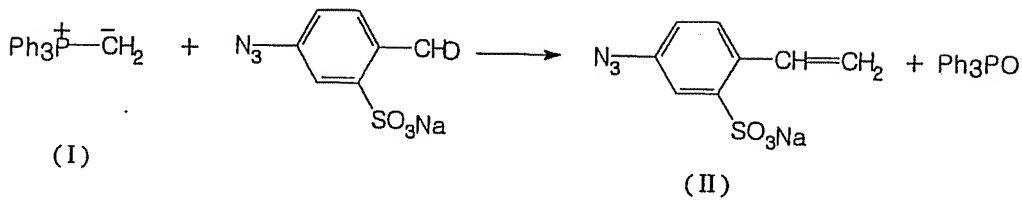
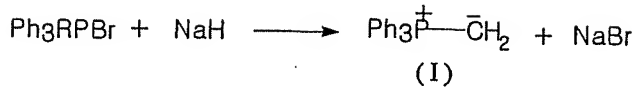
청구항 5. 광경화성 고분자를 합성한 다음, 여기에 계면활성제, 감광제, 순수 및 실란커플링제를 혼합하는 단계를 포함하는 감광성 수지 조성물의 제조방법에 있어서,

상기 감광제가 트리페닐포스핀과 알킬 브로마이드의 반응으로부터 얻은 트리페닐 알킬 포스핀 브로마이드를 소듐 하이드라이드와 반응시켜 포스포늄 일리드(phosphonium ylide) (I)를 형성하는 단계;

상기 포스포늄 일리드 (I)에 5-아지도-2-포밀벤젠술폰산 나트륨 반응시켜 화합물 (II)을 얻는 단계; 및

상기 화합물 (II)에 광중합개시제를 부가하여 중합하는 단계를 거쳐 제조되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물의 제조방법.

[반응식1]



상기식중, R은 C1 내지 C5의 알킬기이다.

청구항 6. 제5항에 있어서, 상기 감광제의 함량이 상기 광경화성 고분자를 기준으로 하여 3 내지 15중량%인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물의 제조방법.

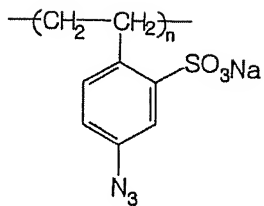
청구항 7. 제5항에 있어서, 상기 광경화성 고분자가 폴리(아크릴아미드-코-디아세톤아크릴아미드) 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물의 제조방법.

청구항 8. 제5항에 있어서, 상기 계면활성제가 폴리옥시에틸라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물의 제조방법.

청구항 9. 광경화성 고분자, 계면활성제, 실란커플링제, 순수 및 감광제를 포함하는 감광성 수지 조성물을 기판의 상부에 도포 및 건조하는 단계; 상기 결과물의 소정 부위를 노광한 다음, 현상하는 단계를 포함하는 패턴의 형성방법에 있어서,

상기 감광제가 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법.

[화학식1]



여기에서, n 은 500 내지 1000이다.

청구항 10. 제9항에 있어서, 상기 감광제의 함량이 상기 광경화성 고분자를 기준으로 하여 3 내지 15중량%인 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법.

청구항 11. 제9항에 있어서, 상기 광경화성 고분자가 폴리(아크릴아미드-코-디아세톤아크릴아미드) 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법

청구항 12. 제9항에 있어서, 상기 계면활성제가 폴리옥시에틸라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법.